

JP-S50-127930A

2. Claims:

A method of coating an inorganic paint, characterized in that the method comprises coating an inorganic paint which contains a silica sol or/(and) a silicate salt or/(and) a modified silicate salt, and phosphoric acid or/(and) a phosphate salt or/(and) a condensed phosphate salt, as a main component, and optionally contains a pigment, a filler, a subsidiary material and the like, and then dispersing a metal powder thereon, or in that the method comprises mixing the inorganic paint and a metal powder in advance, and then coating the mixture.

P.3, line 6...

When the silicate salt represented just by the aforementioned formula is used as a binder, the silicate salt easily dissolves in water, since the alkali metal, such as sodium, constituting the silicate salt tends to be free as a metal ion and the silicate salt is hydrolyzed by a hydroxyl ion in the aqueous solution. On the other hand, when an aqueous solution of the modified silicate salt is used as a binder, a water resistance of a coating obtained from the composition is remarkably enhanced. The reason why the water resistance of the coating is enhanced is not clear. However, it is presumed, for example, that the above modifier prevents the hydrolysis of the silicate salt even in the presence of the alkali metal, and forms a complicated complex salt or double salt with the silicate salt so that a cured product which is insoluble in water is formed. In the presence of a tertiary amine salt, a quaternary ammonium salt, or a guanidine salt, the situation is the same. Moreover, it is also presumed that a part of the modifier reacts directly with the silicate salt of alkali metal, and converts into the stable silicate salt in which the M in the above-described general formula of the silicate salt is partially replaced with the metal constituting the modifier, for example,



wherein $M^{\text{I}'}$ and $M^{\text{II}'}$ represent metal elements constituting a modifier, $M^{\text{I}'}$ is a metal in Group 2 of the periodic table, $M^{\text{II}'}$ is a metal in Group 3 of the periodic table, and M, x and y are as defined for the aforementioned general

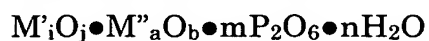
formula of the silicate salt so that the water resistance of the cured product is enhanced. It is further presumed that when the complicated complex salt or double salt with the silicate salt, and the stabilized silicate salt form a cured product, they are cured three-dimensionally in a more complicated form, and that therefore, they form a very elaborate coating film, which exerts effects of improving weather resistance and preventing minute cracks particular to a coating film of inorganic substances.

As the curing agent to be used, a phosphoric acid type compound such as phosphoric acid or/(and) a phosphate salt or/(and) a condensed phosphate salt can be used.

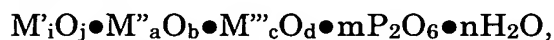
As the phosphate salt, one or more of phosphate salts which are represented by a general formula $M'_iO_j \bullet mP_2O_6 \bullet nH_2O$ wherein M' represents a metal, i , j and m are integers, $1/j = 2/\text{valence of } M'$ and $m \geq 0.25$ are satisfied, and n is 0 or a positive number is used. Such phosphate salt is exemplified by primary calcium phosphate, primary magnesium phosphate, primary aluminium phosphate, primary copper phosphate, primary iron phosphate, primary manganese phosphate, primary zinc phosphate, primary titanium phosphate, and primary zirconium phosphate; a secondary phosphate such as $2Al_2O_3 \bullet 8P_2O_5 \bullet 8H_2O$, $2CaO \bullet P_2O_5 \bullet H_2O$, and $2MgO \bullet P_2O_5 \bullet H_2O$; a sesquiphosphate salt such as $Al_2O_3 \bullet 2P_2O_5 \bullet 8H_2O$; and $CaH_2P_2O_7$. The reason why the phosphate salt is limited to the one whose m is 0.25 or more is that, in the case of m less than 0.25, the content of P_2O_5 as an acid component is too low to cure the binder sufficiently.

As the condensed phosphate salt, a condensed phosphate salt that is obtained by neutralizing an aqueous solution of the phosphate represented by the aforementioned general formula with a composite oxide including two or more metals selected from metals in Groups 2 to 4 of the periodic table and transition metals (except the metals in to Groups 2 to 4), by heating and drying, or firing the neutralized product, and by crushing the resultant product is used. As the composite oxide used for this, one or more compounds represented by the formula of $ZnO \cdot TiO_2$, $MgO \cdot TiO_2$, $CaO \cdot TiO_2$, $MgO \cdot Fe_2O_3$, $ZnO \cdot Al_2O_3$ or the like are used, for example. The amount of the composite oxide to be used is preferably 40 to 200 parts by weight relative to

100 parts by weight of the phosphate salt. The reason why firing following the neutralization of the phosphate salt with the above composite oxide is carried out in order to obtain the condensed silicate salt is to obtain a condensed phosphate salt represented by a formula, for example,



or (and)



wherein M' , i , j , m and n is as defined for the aforementioned general formula of the phosphate salt, M'' and M''' represent the above metals included in the compound used for the neutralization of the phosphate salt, a , b , c and d are positive numbers, and $a/b = 2/\text{valence of } M''$ and $c/d = 2/\text{valence of } M'''$ are satisfied.



特 許 願 (イ)



昭和49年 3月29日

特許庁長官 殿

1 発明の名称

無機質塗料の塗装方法

2 発明者

住 所

大阪府門真市大字門真1048番地

松下電工株式会社内

氏 名

初 代 正 治
(ほか2名)

3 特許出願人

住 所

大阪府門真市大字門真1048番地

名 称

(583) 松下電工株式会社 (ほか1名)

代 表 者

丹 羽 正 治

4 代 理 人

住 所

大阪府門真市大字門真1048番地

氏 名

(6201) 弁理士 竹 元 敏 丸
(ほか2名)

5 添付書類の目録

(1) 明 細 書

1 通

(2) 図 面

1 通

(3) 委 任 状

1 通

(4) 願 書 副 本

1 通

明 細 書

1 発明の名称

無機質塗料の塗装方法

2 特許請求の範囲

シリカゾルまたは(および)ケイ酸塩または、
および)変性ケイ酸塩とリン酸または(および)
リン酸塩または(および)融合リン酸塩を主成分
とし、要すれば顔料、充填材、補助材などを加えて
なる無機質塗料を塗布し、その上に金属粉を散布
するか、もしくは該無機質塗料に予め金属粉を混
合して塗布することを特徴とする無機質塗料の塗
装方法。

3 発明の詳細な説明

本発明は、耐候性がよく、表面硬度が大で、不
燃性であり、かつ金属的外観を有する塗膜を形成
するための塗装方法に関するものである。

従来より金属光沢を有する塗料が種々の方面で
採用されている。しかし、大抵の場合、有機質バ
インダを用い、これに金属粉末を混合し、塗装し

① 日本国特許庁

公開特許公報

① 特開昭 50-127930

④ 公開日 昭50.(1975) 10.8

② 特願昭 49-36518

② 出願日 昭49.(1974) 3.29

審査請求 未請求 (全6頁)

庁内整理番号 603041

673748

700637

670148

⑤ 日本分類

24(B)B1

24(F)A23

24(B)C6

22(B)C36

⑥ Int.Cl²

C09D 1/0011

C09D 5/38

B05D 5/06

C04B 19/04

たものであつた。これらは有機質バインダを使用
しているため耐候性がなく、可燃性であり、耐候
性に乏しい欠点があつた。本発明は、これらの欠
点のない塗膜が得られる塗装方法を提供するもの
である。

本発明は無機質塗料と金属粉末を主要な材料と
して用いることを特徴とする。

本発明において用いる無機質塗料は主要成分が
2成分系の組成物である。しかし一方の成分と
なるものはシリカゾルまたは(および)ケイ酸塩
または(および)変性ケイ酸塩であり、他方の成
分はリン酸または(および)リン酸塩または(お
よび)融合リン酸塩等のリン酸系化合物からなる。
前者はバインダとして作用するものであり、後者
はその硬化剤として作用するものである。

バインダとして用いられるものは前述のように
シリカゾル、ケイ酸塩、変性ケイ酸塩であるが、
これらのもののうち、シリカゾルは無水ケイ酸(
SiO₂)の超微粒子を水中に分散させたものであ
る。市販品としてはスノーテックス(商品名、日

産化学社)等があるが、これは分散質としての無水ケイ酸の粒子の大きさが1~1000μ程度であり、固形分が20~40%で、かつ0.7%以下の Na_2O を含むものである。本発明においてバインダとして用いる場合はPHが8~10のものが都合がよい。

バインダとして用いられるケイ酸塩としては、一般式 $\text{M}_x\text{O} \cdot x\text{SiO}_2 \cdot y\text{H}_2\text{O}$ (ただし、Mは周期律表第1A族に属するアルカリ金属、 $\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH})_4$ 、 $\text{N}(\text{CH}_2\text{OH})_4$ 、 $\text{N}(\text{C}_2\text{H}_4\text{OH})_4$ 、 $\text{C}(\text{NH}_2)_3\text{NH}$ をあらわし、xおよびyは正数)であらわされる水溶性のケイ酸塩が用いられる。たとえば、周期律表第1A族に属するアルカリ金属とケイ酸からなるアルカリ金属ケイ酸塩、第8級アミンとケイ酸からなる第8級アミンケイ酸塩、第4級アンモニウムとケイ酸からなる第4級アンモニウムケイ酸塩およびグアニジンとケイ酸からなるグアニジンケイ酸塩などがある。アルカリ金属ケイ酸塩としてはケイ酸ナトリウム、ケイ酸リチウム、ケイ酸カリウム、ケイ酸セシウムなどがあり、第8級

アミンケイ酸塩としてはケイ酸トリエタノールアミン、第4級アンモニウムケイ酸塩としてはケイ酸テトラメタノールアンモニウム、ケイ酸テトラエタノールアンモニウムなどがあげられる。これらの水溶性ケイ酸塩を表わす前記一般式においてxの値は好ましくは1~5程度であるが、特に制限する主旨ではなく、1未満あるいは5を超える値であつても使用できぬことはない。

またyの値についても特に制限する理由はなく最終的に得られる組成物に適當な粘性を付与する範囲あるいは組成物を取扱う上において支障がない範囲であればよい。

変性ケイ酸塩としては前記一般式で表わされるケイ酸塩を(1)アルミニウム、周期律表第2A族に属する金属あるいは遷移金属から選ばれた金属の酸化物、水酸化物などの1種または2種以上で変性するか、または(2)周期律表の第2族、第8族に属する金属から選ばれた金属化合物または周期律表第1族、第2族あるいは第8族に属する金属から選ばれたケイ化合物の1種または2種以上(以

下これら(1)、(2)を「変性剤」という)で変性してなるものを使用する。

変性剤として用いる金属の酸化物あるいは水酸化物としては、たとえば酸化アルミニウム、水酸化アルミニウム、あるいは酸化マグネシウム、水酸化マグネシウム、酸化カルシウム、水酸化カルシウム、酸化ストロンチウム、水酸化ストロンチウム、酸化バリウムなどで示される周期律表第2A族に属する金属の酸化物、水酸化物、あるいは酸化亜鉛、酸化ジルコニウム、水酸化ジルコニウム、水酸化バナジウムなどで示される遷移金属の酸化物、水酸化物があげられ、これらの金属の酸化物、水酸化物の1種あるいは2種以上が併用できる。

変性剤として用いる金属化合物または金属ケイ化合物としては酸化カルシウム、酸化アルミニウム、ケイ酸化カルシウム、酸化マグネシウム、ケイ酸化マグネシウム、酸化亜鉛、ケイ酸化ナトリウム、トリケイ酸化亜鉛酸カリ、フルオロアルミニウム酸塩、フルオロ亜鉛酸塩などの単独か2種

以上が併用される。

前記一般式で表わされるケイ酸塩を変性剤で変性するには該ケイ酸塩の1種または2種以上の水溶液と変性剤を混合し加熱反応させる。反応は両者の混合物を通常の合成反応釜で加熱攪拌して反応させる。反応条件は、反応時間および圧力により異なるが常圧ではおよそ50~100℃の温度で約8~72時間程度の反応時間が望ましい。オートクレープのような耐圧反応装置を使用したりあるいは反応温度を100℃以上にあげることにより、さらに短時間で反応を終了させることも可能である。ケイ酸塩と変性剤の重量混合比は10:0.05~10:8.0の範囲が望ましい。該ケイ酸塩に対する変性剤の量が0.05より少ない場合は変性剤の混合量が少ないためにケイ酸塩が充分変性されず、ケイ酸塩を変性する目的である硬化物の耐水性、耐薬品性の向上が期待できない。一方変性剤が8.0より多くなるバインダの作用をするケイ酸塩が少なく、変性剤の量が多過ぎて両成分のバランスがくずれ両成分間の結合性が低下し

て塗膜の形成が困難になる。なお、以上の変性反応時には該ケイ酸塩の水溶液が用いられるが、この濃度は10～60重量%の濃度が好ましく、この範囲になるよう水を添加して最終的に得られる組成物の粘度調節を行うことが可能である。

バインダとして単に前記一般式で表わされるケイ酸塩を使用する場合はケイ酸塩を形成する、たとえばナトリウムなどのアルカリ金属が金属イオンとして遊離しやすく、水溶液中の水酸基イオンによりケイ酸塩が加水分解されて容易に水に溶解する。これに対して変性ケイ酸塩の水溶液をバインダとして使用すると組成物から得られる塗膜の耐水性が著しく向上する。塗膜の耐水性が向上する理由は明らかではないが、たとえばアルカリ金属の存在下でも上記変性剤がケイ酸塩の加水分解を阻止し、ケイ酸塩と複雑な錯塩あるいは複塩を形成して、結局水に不溶な硬化物をつくらせるためであると推察される。第3級アミン塩、第4級アンモニウム塩あるいはグアニジン塩の存在下でも同様である。さらに変性剤の一部はアルカリ金

属ケイ酸塩と直接反応し、前述したケイ酸塩の一般式におけるMが変性剤を構成する金属に一部分置換された、たとえば $M^{\prime}O \cdot M_2O \cdot xSiO_2 \cdot yH_2O$ または $M_2^{\prime}O_3 \cdot M_2O \cdot xSiO_2 \cdot yH_2O$ （上式で M^{\prime} および $M^{\prime\prime}$ は変性剤を構成する金属元素をあらわし、 M^{\prime} は周期律表第2族金属、 $M^{\prime\prime}$ は周期律表第8族金属である。なお、M、xおよびyは前述したケイ酸塩の一般式の場合と同様である。）のような安定したケイ酸塩になり、硬化物の耐水性を向上せしめるものと思われる。また複雑なケイ酸塩の錯塩、複塩および安定化したケイ酸塩は硬化物を形成する場合さらに複雑に三次元化されているので非常に緻密な塗膜を形成し、耐候性の向上、無機質特有の微小クラックの防止にも効果があると推察される。

硬化剤として利用できるものはリン酸または（および）リン酸塩または（および）縮合リン酸塩等のリン酸系化合物である。

リン酸塩としては、一般式 $M^{\prime}10j \cdot mP_2O_5 \cdot nH_2O$ （ただし M^{\prime} は金属をあらわし、1、j、m

は正数で、かつ $1/j = 2/M^{\prime}$ の値、 $m \geq 0.25$ を満足するものである。またnは0または正数をあらわす）であらわされるリン酸塩、たとえば第1リン酸カルシウム、第1リン酸マグネシウム、第1リン酸アルミニウム、第1リン酸銅、第1リン酸鉄、第1リン酸マンガン、第1リン酸亜鉛、第1リン酸チタン、第1リン酸ジルコニウムあるいは $2Al_2O_3 \cdot 8P_2O_5 \cdot 8H_2O$ 、 $2CaO \cdot P_2O_5 \cdot H_2O$ 、 $2MgO \cdot P_2O_5 \cdot H_2O$ のような第2リン酸塩、 $Al_2O_3 \cdot 2P_2O_5 \cdot 8H_2O$ のようなセスキリン酸塩、 $CaH_2P_2O_7$ などの1種または2種以上が使用される。こゝでmを0.25以上のリン酸塩と限定した理由は、0.25未満の場合は、酸成分としての P_2O_5 含有量が少なすぎてバインダを十分に硬化させることが不可能であるためである。

また、縮合リン酸塩としては前記一般式で表わされるリン酸塩の水溶液を周期律表第2～第4族の金属または遷移金属（第2～第4族のものを除く）から選ばれた2種以上の金属からなる複合酸化物で中和し、加熱乾燥または焼成し、粉砕して

得られるものが使用される。この際用いる複合酸化物の例としては、たとえば $ZnO-TiO_2$ 、 $MgO-TiO_2$ 、 $CaO-TiO_2$ 、 $MgO-Fe_2O_3$ 、 $ZnO-Al_2O_3$ 等であらわされるものの1種または2種以上が使用される。複合酸化物の使用量は該リン酸塩100重量部に対して40～200重量部が好ましい。縮合リン酸塩を得るために上記の複合酸化物でリン酸塩を中和した後焼成する理由は、たとえば一般式



もしくは（および）



（ただし、 M^{\prime} 、1、j、m、nは上記リン酸塩の一般式の場合と同様であり、 M^{\prime} 、 $M^{\prime\prime}$ は上記リン酸塩の中和に用いられた化合物に含有される金属を示し、a、b、c、dは正数で、かつ $a/b = 2/M^{\prime}$ の値、 $c/d = 2/M^{\prime\prime}$ の値を満足するものである）で示される縮合リン酸塩を得るためである。

上記縮合リン酸塩を得る工程において、必要に

応じて、シリカ粉末、ケイソウ土などのケイ酸質物質を添加混合して使用してもよい。該ケイ酸質粉末を添加混合することにより、上記リン酸塩の乾燥を均一かつ迅速に行うことができ、さらに、乾燥または加熱焼成して得た生成物の粉砕もきわめて容易に行うことができるようになる。その理由は、リン酸塩を前記金属の複合酸化物で中和して生成する水溶液は高粘度の溶液であるため、均一に融合および乾燥させることは化学工学的に非常に難しいが、上記ケイ酸質粉末を上記水溶液中に添加してニーダーその他の混合機で混練混合することにより混練物として取り出すことができ、乾燥もきわめて容易になるのである。

また、上記ケイ酸質粉末は硬化物の耐薬品性や表面硬度の向上にも寄与し、さらに融合リン酸塩の乾燥助剤としても作用する。上記ケイ酸質粉末の添加量は融合リン酸塩に対して5~40重量%が適当である。

また、リン酸塩として前記一般式で表わされるものには、更に、 $P_2O_5-Ag_2O$ 、 P_2O_5-MgO 、

P_2O_5-ZnO 、 $P_2O_5-Fe_2O_3$ 、 $P_2O_5-TiO_2$ などの1種または2種以上も使用される。しかしこれらの場合、 Ag_2O/P_2O_5 、 MgO/P_2O_5 、 ZnO/P_2O_5 、 Fe_2O_3/P_2O_5 などのモル比が1/1~1/8のもの、 TiO_2/P_2O_5 においては1.5/1~2.5/1のモル比のものが好ましい。

なお硬化剤として以上に述べたリン酸塩、融合リン酸塩を用いる場合、硬化剤を予め適量のアルカリ性物質と反応させて、硬化剤粒子表面の活性を封鎖したものをを用いると最終的に得られる塗料の可使時間を一層改良することができる。この場合に用いるアルカリ性物質としてはバインダとして用いられるケイ酸塩、変性ケイ酸塩、あるいは水酸化カルシウム、水酸化マグネシウム、水酸化アルミニウム、水酸化バリウムなどの周期律表第2族、第3族の水酸化物、あるいは白セメント、ポルトランドセメント、高炉セメントなどのセメント類、あるいはアルカリ性のシリカゾルなどの群から選ばれた1種または2種以上のものが使用される。この場合の反応は水の存在下で両者を常

温において単に混合するだけでよい。

しかし両者の反応性が強いために単に混合して反応させると大きな塊状となるために、この系の反応はボールミル、コロイドミル、サンドミル、アトライタなどの混合分散機を用いて粉砕、混合しながら行うことが望ましく、このようにして得られた硬化剤成分は貯蔵安定性のすぐれたスラリー状のものである。この系の反応は上述したごとく常温において行なうことが可能であるが反応を短時間で終了せしめる必要がある場合は加熱してもさしつかえない。また、この反応系におけるアルカリ性物質と融合リン酸塩との構成比率はその使用目的によつて異なるが反応せしめた後の生成物の水溶液部分のpHが5~9.5の範囲になるように配合せしめるのが好ましい。pHが5より低いとリン酸系化合物の含有量が多くなるために得られた硬化剤自体の貯蔵安定性が劣化し、さらにこのものをバインダに混合した場合可使時間が短くなるので好ましくない。また、pHが9.5より高くなると硬化剤に含まれるアルカリ性物質の

含有率が高くなるので硬化剤自体の貯蔵安定性が低下するので好ましくない。また、これらの両者の構成比率を量的に示せば、アルカリ性物質の固形分100重量部に対して硬化剤が800~2000重量部の範囲になるように配合するのが好ましいことになる。この反応の場合の水の使用量はアルカリ性物質の固形分と硬化剤と水との総量において10重量%以上で、取扱い上の便宜的な面を考慮すると20~80重量%であることが特に望ましい。

本発明の対象となる無機質塗料組成物を構成する各成分は上述したごとくによつて得られるバインダと硬化剤とを主成分とするものであり、これらの両者の構成比率はバインダ(固形分)100重量部に対して硬化剤(固形分)が50~150重量部の範囲が好ましい。硬化剤が50重量部より少ないと高度の耐水性を得ることが困難であり、また、150重量部より多くなるとバインダの含有率が低下するので連続した塗膜等を得ることが困難になるので好ましくない。該組成物には通常

使用されている顔料、充填剤、補助剤などを配合することもできる。

金属粉末としては限定はしないがブロンズ粉（銅とアルミニウムと亜鉛の合金）、銅粉、錫粉、鉛粉、亜鉛粉等の1種または2種以上が使用される。これらの粉末は、限定する範囲ではないが、好ましくは数ミクロンないし20ミクロンのものがよい。

以上に説明した材料を用いて本発明を実施するには、まず無機質塗料を被塗物に塗布後、相触乾燥する前に、すなわち塗膜が湿潤状態の時に金属粉を散布する。金属粉を散布するタイミングが特に重要であり、ほぼ相触乾燥に近い状態で散布すると、金属粉の付着性が悪くなるので好ましくない。一方、あまり湿潤状態が著ると金属粉が流れ易く外観ムラが生じ易い。塗料中に予め金属粉を混入しておき、これを塗布してもよいが、金属粉が流れないよう塗料の粘度を調節するのが好ましい。

金属粉の塗膜表面に物理的に付着すると共に、

た。この変性ケイ酸ナトリウムとケイ酸ナトリウムをバインダとして併用する

(2) 硬化剤

ケイ酸ナトリウム（ $X=2$ ）の50%水溶液8部、メタリン酸アルミニウム50部、水84部をペブルミルに仕込み、12時間運転して反応、分散させて硬化剤を得た。

(3) 無機質塗料の製造

バインダ〔さきの変性ケイ酸ナトリウム100部、ケイ酸ナトリウム（ $X=8.5$ ）の40%水溶液50部〕に硬化剤100部を混合して無機質塗料を得た。

つぎに、上記無機質塗料をダル鋼板（ $900 \times 900 \times 0.5$ mm）およびスレート板（ $900 \times 900 \times 5$ mm）に約50μの厚さになるようスプレッドし、その後、雰囲気温度20℃、湿度65%の条件下で、鋼板の場合は、約5分間、スレートの場合は約2分間、風乾し、その上に銅粉（粒度1～10μ）を散布した。その後、直ちに熱風乾燥機を用いて250℃で80分間焼付処理を行った。

特開 昭50-127930(5)
塗料が^{ケイ}酸塩系バインダを主成分としているため、金属とゆるやかな化学反応を起し、化学的に結合するので、金属粉の密着性が大きい。なお

塗料中に予め金属粉を混合する場合は、^{ケイ}酸塩系バインダと金属粉が徐々に反応を起し塗料の増粘を生ずる場合があるので注意を要する。

以上のようにして塗装を行った後は、常温または加熱下に硬化させる。硬化した塗膜は、不燃性で硬度が大で、さらに耐水性、耐食性のすぐれたものである。その上、金属様の外観を有する美しい塗膜となる。また金属粉の密着性は大きく、金属粉が脱落するようなことのないものである。

実施例1

以下のようにしてバインダおよび硬化剤を調製し、無機質塗料を製造した。

(1) バインダ

反応釜中にケイ酸ナトリウム（ $X=2$ ）の50%水溶液90部とフッ化カルシウム（ CaF_2 ）10部を混合し、攪拌しながら反応温度70℃で72時間反応を行い、変性ケイ酸ナトリウムを得

得られた塗装品は銅粉が塗膜表面に付着しているため非常に外観の美しいものであつた。なお、銅粉は無機質塗料によく付着していた。塗膜性能は以下の通りであつた。

・ウエザメータテスト	1000時間変化なし
・煮沸水テスト	2時間変化なし
・燃焼テスト	不燃

実施例2

バインダ、硬化剤および無機質塗料を以下のようにして得た。

(1) バインダ

反応釜中にケイ酸ナトリウム（ $X=8$ ）の40%水溶液60部とケイ酸カリウム（ $X=2$ ）の80%水溶液10部および酸化ジルコニウム50部を混合し、かくはんしながら、80℃で24時間反応を行ない変性ケイ酸ナトリウム水溶液バインダを得た。

(2) 硬化剤

第1リン酸アルミニウム55部と第1リン酸マグネシウム45部からなるリン酸塩に亜鉛華と酸

化チタンをモル比8:2で混合焼成(1200℃、4時間焼成)して得たチタン酸亜鉛60部およびケイ石粉20部を混合し、250℃で8時間焼成した後粉砕した。

上記のもの60部とメタリン酸アルミニウム10部、50%ケイ酸ナトリウム($x=2$)80部と水70部をベアルミルに仕込み24時間を経して混合、反応、分散せしめて(ファイネスゲージで80μ以下)スラリー状の硬化剤を得た。

(8) 無機質塗料の製造

バインダ100部、硬化剤120部を混合して無機質塗料を得た。

上記無機質塗料をステンレス板(900×900×0.5mm)およびガラス板(800×800×2mm)に約60μの厚さになるようスプレー塗装し、その後雰囲気温度20℃、湿度65%の条件下で、各々約5分間風乾した。そしてブロンズ粉(粒度0.1~5μ)を散布した。その後直ちに熱風乾燥機を用いて280℃で20分間焼付処理した。得られた塗装品はブロンズ粉が付着した美しい外観

を呈していた。

なお、ブロンズ粉は無機質塗料に極めてよく付着していた。塗膜性能は実施例1と同様であつた。

実施例8

硬化剤および無機質塗料を以下のようにして得た。

(1) 硬化剤

第1リン酸アルミニウム50部と第1リン酸カルシウム10部および第1リン酸マグネシウム40部からなるリン酸塩($m=2$)と酸化マグネシウムとチタン白をモル比2:1に混合し、1000℃で8時間焼成して得たチタン酸マグネシウム80部とを混合焼成(120℃、8時間)した後、粉砕(ファイネスゲージで10μ以下)して硬化剤を得た。

(2) 無機質塗料の製造

ケイ酸ゾル100部(固形分)と水10部と上記硬化剤70部とを混合して無機質塗料を得た。

上記塗料をアルミニウム板(900×900×0.5mm)およびスレート板(900×900×5mm)に

約40μの厚さにスプレー塗装した。つぎに、雰囲気温度20℃、湿度65%の条件下で、アルミニウム板の場合は約5分間、スレート板の場合は約2分間風乾した。そして鉛粉(粒度10μ)を散布した。つぎに280℃で20分間焼付処理を行った。得られた塗装品は鉛粉が表面にあり、重厚な外観を呈していた。なお鉛粉は無機質塗料によく付着していた。塗膜性能は実施例1と同様であつた。

特許出願人

松下電工株式会社
(ほか1名)
代理人弁理士 竹元敏丸
(ほか2名)

6 前記以外の発明者、特許出願人または代理人

(1) 発明者

住所

大阪府門真市大字門真1048番地
松下電工株式会社内

氏名

初 正 幸
大 田 守

住所

同 所

氏名

伊 原 一 郎

(2) 特許出願人

住所

兵庫県尼崎市神崎865番地

名称

関西ペイント株式会社

代表者

坂 東 依 彦

(3) 代理人

住所

大阪府門真市大字門真1048番地
松下電工株式会社特許課内

氏名

(7338) 弁理士 佐藤成小

住所

大阪府門真市大字門真1048番地
松下電工株式会社特許課内

氏名

(7587) 弁理士 川瀬幹人